

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 42 09 095 A 1

21 Aktenzeichen: P 42 09 095.4
22 Anmeldetag: 20. 3. 92
43 Offenlegungstag: 23. 9. 93

51 Int. Cl.⁵:
C 08 L 3/02
C 08 L 67/07
C 08 L 67/08
B 65 D 65/46
// C 08 J 3/24, B 65 B
49/00

DE 42 09 095 A 1

AK
#15

71 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

74 Vertreter:
von Kreisler, A., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.;
Werner, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Fues, J.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Böckmann gen. Dallmeyer,
G., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 50667 Köln

72 Erfinder:
Ritter, Wolfgang, Dr., 5657 Haan, DE; Beck, Michael,
Dr., 4000 Düsseldorf, DE

54 Thermoplastisch verarbeitbare Werkstoffe auf Stärkebasis, daraus gewonnene Formteile und Verfahren zu ihrer Herstellung

57 Beschrieben werden Werkstoffe auf Basis einer bei erhöhten Drücken und Temperaturen und unter Zusatz von Wasser und/oder niedermolekularen Plastifizierungsmitteln thermomechanisch aufgeschlossenen Stärke, die eingemischte oxidativ vernetzbare Alkydharze in inniger Abmischung enthalten. Bevorzugt sind diese Alkydharze wenigstens überwiegend aus Grundstoffen auf Basis nachwachsender Rohstoffe aufgebaut.
Die derart modifizierten Stärkeblends eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, die bei Luftzutritt reaktiv aushärten und dabei erhöhte Festigkeit und insbesondere erhöhte Wasserfestigkeit ausbilden.

DE 42 09 095 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07. 93 308 038/480

14/48

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verbesserungen bei der Gewinnung von Werkstoffen sowie daraus hergestellten Formteilen auf Basis modifizierter Stärke, die in inniger Abmischung mit ausgewählten thermoplastischen Polymerverbindungen vorliegt.

Zahlreiche Vorschläge aus den letzten Jahren beschäftigen sich mit dem Versuch, hochmolekulare Polymerverbindungen natürlichen Ursprungs — und hier insbesondere Stärke — einem erweiterten Bereich möglicher Anwendungsgebiete zu erschließen. Diese Arbeiten bauen insbesondere auf der Erkenntnis auf, daß native Stärke zusammen mit beschränkten Mengen an Wasser und/oder weiteren Hilfsstoffen durch einen thermomechanischen Aufschluß zum thermoplastischen Material umgewandelt werden kann, dessen Verarbeitung in konventioneller Weise, zum Beispiel durch Spritzgußverfahren, möglich ist. Der thermomechanische Aufschluß unter Einsatz erhöhter Temperaturen und Drucke ist dabei insbesondere in konventionellen Extrudern möglich, die dem formgebenden Verarbeitungsschritt vorgeschaltet sind. Aus dem umfangreichen Schrifttum sei hier verwiesen auf die Veröffentlichung R.F.T. Stepto et al. Injection Moulding of Natural Hydrophilic Polymers in the Presence of Water, CHIMIA 41 (1987) Nr. 3, 76 bis 81, sowie die dort zitierte Literatur.

Umfangreiche Arbeiten beschäftigen sich mit der Verbesserung der Produkteigenschaften in der thermoplastifizierten Stärke durch Mitverwendung ausgewählter organischer Hilfsflüssigkeiten beim Stärkeaufschluß. Als Beispiel sei hier benannt die PCT-Patentanmeldung WO 90/05 161. Hier wird vorgeschlagen, der nativen Stärke Zuschlagsstoffe beizumischen, welche die Schmelztemperatur der Stärke erniedrigen und dabei durch einen bestimmten Löslichkeitsparameter zusätzlich gekennzeichnet sind. Als Zuschlagsstoffe sind insbesondere niedere polyfunktionelle Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, 1,3-Butandiol, Di-glycerid, entsprechende Ether und weitere Verbindungen benannt.

Werkstoffe auf Basis derart thermoplastifizierter Stärke und die daraus hergestellten Formteile zeichnen sich durch einen sehr stark eingeschränkten Gebrauchswert aus. Anlaß hierfür ist insbesondere die extrem ausgeprägte Hydrophilie des Materials. Der heute in weiten Bereichen angestrebte Ersatz von Polymerverbindungen synthetischen Ursprungs durch ein biologisch abbaubares Polymermaterial natürlichen Ursprungs wird dementsprechend nicht oder nur sehr beschränkt ermöglicht.

Jüngere Vorschläge beschäftigen sich mit dem Versuch, thermoplastifizierte Stärke mit synthetisch gewonnenen wasserfesten Polymerverbindungen so zu vereinigen, daß die hydrophile Polymerverbindung auf Stärkebasis erhöhte Beständigkeit gegenüber hydrophilen Lösungsmitteln aufweist, gleichwohl aber substantielle Anteile des Werkstoffes beziehungsweise Formteils durch die Stärke gebildet werden. Aus der einschlägigen Literatur wird verwiesen auf die PCT-Patentanmeldung WO 90/01 043. Beschrieben ist hier die Beschichtung von hydrophilen Polymeren, wie Stärke, mit ausgewählten aliphatischen Polyestern, die ihrerseits insbesondere durch Bakterien oder Pilze abbaubar sind. Beschrieben wird insbesondere die Beschichtung von Formteilen aus Stärke mit Polyestern aus niederen Hydroxycarbonsäuren, wie Glykolsäure, Milchsäure, Hydroxybuttersäure und Hydroxyvaleriansäure. Da solche Schichtkombinationen schlecht aneinanderhaften, wird eine Verbesserung der Haftung durch eine vorgängige Behandlung der Stärkeoberfläche und/oder durch Zugabe eines Lösungs- oder Quellmittels für die Stärke zur Beschichtungslösung vorgeschlagen.

Einen anderen Weg — mit allerdings gleicher Zielsetzung — beschreibt die EP-A23 27 505. Geschildert sind hier Polymermischmaterialien, die aus einer Schmelze von wasserhaltiger destrukturisierter Stärke und wenigstens einer im wesentlichen wasserunlöslichen synthetischen thermoplastischen Polymerverbindung gewonnen werden. Im einzelnen wird dabei wie folgt vorgegangen: Zunächst wird aus Stärke in unbehandelter oder vorbehandelter Form unter Zusatz von Hilfsstoffen wie hydrierten Fettsäuretriglyceriden, Lecithin und insbesondere Wasser durch Behandlung in einem Extruder bei erhöhten Temperaturen — beispielsweise 175°C — und den sich dabei einstellenden erhöhten Eigendruck, thermoplastifizierte Stärke gewonnen und zu Granulaten aufgearbeitet. Der Wassergehalt im Granulat Korn wird etwa auf den Bereich des Wassergehalts natürlicher Stärke (ca. 17 Gew.-%) eingestellt. Diese Stärkegranulate werden dann in vorgegebenen Mischungsverhältnissen mit synthetischen Polymerverbindungen im Trockenzustand vermischt. Beispiele für solche thermoplastischen wasserunlöslichen Polymere synthetischen Ursprungs sind Polyethylen, Polystyrol, Polyacetale, Ethylen/Acrylsäure-copolymere und Ethylen/Vinylacetat-copolymere. Die jeweiligen Polymergemische werden dann in konventioneller Weise auf einer Spritzgußvorrichtung bei Guttemperaturen von 165°C zu Formteilen verarbeitet.

Weitere Vorschläge aus dem hier betroffenen Gebiet thermoplastisch verarbeitbarer Polymergemische auf Stärkebasis finden sich in den EP-A1 04 00 531 und 04 00 532 sowie in der PCT-Anmeldung WO 90/10 671. Die zuletzt genannte Druckschrift enthält insbesondere umfangreiche Angaben zur Vermischung und zum thermoplastischen Aufschluß der eingesetzten Polymerverbindungen in Gegenwart von Wasser in geeigneten Extrudern, sowie dem wenigstens partiellen Abtreiben des Wassers aus dem Mischgut, zweckmäßigerweise innerhalb des Verfahrensschrittes im Extruder.

Gegenstand der älteren deutschen Patentanmeldung P 40 38 732.1 sind Werkstoffe und/oder Formteile auf Basis thermomechanisch aufgeschlossener Stärke in Abmischung mit synthetischen thermoplastischen Polymerverbindungen. Die Herstellung dieser Polymer-modifizierten Werkstoffe erfolgt dadurch, daß man native Stärke mit wäßrigen Polymerdispersionen der synthetischen thermoplastischen Polymerverbindungen und gewünschtenfalls weiteren niedermolekularen Plastifizierungsmitteln vermischt, die Mehrstoffmischung bei erhöhten Temperaturen und Drucken unter gleichzeitiger intensiver Vermischung und/oder Verknüpfung dem Stärkeaufschluß unter Bildung der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke unterwirft und gewünschtenfalls das homogenisierte Polymergemisch formgebend verarbeitet. Der über die wäßrigen Dispersionen der synthetischen Polymerverbindungen eingetragene Wasseranteil ist integraler Bestandteil des Verfahrens, der im Aufschlußverfahren zum Stärkeaufschluß eingesetzt und wirksam wird. Geeignete wenigstens weitgehend wasserunlösliche

thermoplastische synthetische Polymerverbindungen sind gemäß diesem älteren Vorschlag der Anmelderin beispielsweise Emulsions-(Co)-Polymerisate, wie Polyvinylester, Poly(meth)acrylate und/oder entsprechende Copolymere. Genannt sind weiterhin Polyester, Polyamide und/oder Polyurethanharze, wobei solche thermoplastischen Polymerverbindungen bevorzugt sein können, die polare Gruppen beziehungsweise Molekülbestandteile aufweisen und gegebenenfalls mit Molekülbestandteilen ausgeprägt oleophilen Charakters verbinden.

Gegenstand einer weiteren älteren deutschen Patentanmeldung der Anmelderin gemäß P 41 21 111 sollen Werkstoffe und/oder Formteile auf Basis einer entsprechend thermomechanisch aufgeschlossenen Stärke in der Weise modifiziert werden, daß in Abmischung mit der thermoplastifizierten Stärke als synthetische thermoplastische Polymerverbindungen entsprechende Polyester und/oder Polyamide vorliegen, die wenigstens anteilsweise aus Grundstoffen auf Basis nachwachsender Rohstoffe aufgebaut sind.

Die im nachfolgenden geschilderte jetzt vorliegende Weiterentwicklung greift die Vorschläge der Anmelderin in ihren beiden hier benannten älteren deutschen Patentanmeldungen gemäß P 40 38 732 und P 41 21 111 auf und modifiziert deren Lehre in der im nachfolgenden geschilderten Weise. Zum Zwecke der Vollständigkeit der Erfindungsoffenbarung wird damit der Offenbarungsgehalt der beiden älteren Schutzrechtsanmeldungen hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der Offenbarung der vorliegenden Erfindung gemacht.

Die Lehre der vorliegenden Erfindung geht von der folgenden Konzeption aus: Die thermomechanisch aufgeschlossene Stärke soll in Abmischung mit ausgewählten thermoplastisch verarbeitbaren Polymerverbindungen vorliegen, die durch ausgewählte funktionelle Gruppen oxidative Reaktivität zeigen. Die Herstellung des Polymergemisches aus thermoplastifizierter Stärke und der eingearbeiteten synthetischen Polymerverbindung erfolgt in der in den älteren Anmeldungen der Anmelderin beschriebenen Weise und zwar unter soweit gehendem Ausschluß von Sauerstoff beziehungsweise Luftzutritt, daß eine oxidative Abreaktion der eingemischten sauerstoffreaktiven Polymerkomponente nicht oder nicht wesentlich eintritt. Es wird ein thermoplastisch verarbeitbares Polymergemisch auf Stärkebasis erhalten, das entweder unmittelbar in an sich bekannter Weise formgestaltend verarbeitet werden kann oder aber unter Ausschluß von Sauerstoff — beziehungsweise Luftzutritt — praktisch unbegrenzt lagerfähig ist. Der in die gewünschte Raumform gebrachte Formkörper aus diesem Polymergemisch wird dann der Einwirkung von Sauerstoff — und dabei insbesondere einfach der Lufteinwirkung — ausgesetzt. Die oxydativ reaktiven Gruppen des eingemischten Polymerbestandteils werden damit aktiviert und führen zu einer Vernetzung oder wenigstens Partialvernetzung des homogen mit der thermoplastifizierten Stärke vermischten synthetischen Polymermaterials. Als wichtigstes Ergebnis dieser Abreaktion wird die Wasserfestigkeit des stärkebasierten Polymermaterials positiv beeinflusst. Der Gebrauchswert entsprechender Polymergemische wird damit substantiell angehoben. Weitere Einzelheiten finden sich im nachfolgenden.

Gegenstand der Erfindung

Erfindungsgegenstand sind dementsprechend in einer ersten Ausführungsform thermoplastisch verformbare Werkstoffe auf Basis einer bei erhöhten Drucken und Temperaturen und unter Zusatz von Wasser und/oder niedermolekularen Plastifizierungsmitteln thermomechanisch aufgeschlossenen Stärke, die eingemischte thermoplastische synthetische Polymerverbindungen in wenigstens weitgehend homogener Abmischung enthält. Das Kennzeichen der Erfindung liegt in der neuen Ausgestaltung darin, daß diese Werkstoffe als synthetische Polymerverbindungen oxidativ vernetzende beziehungsweise oxidativ reaktive Alkydharze enthalten. Die oxidativ reaktiven Alkydharze sind dabei insbesondere als lufttrocknende Massen ausgestaltet und in einer bevorzugten Ausführungsform überwiegend aus Grundstoffen auf Basis nachwachsender Rohstoffe aufgebaut.

Die Erfindung betrifft in einer weiteren Ausführungsform Formteile mit erhöhter Festigkeit und insbesondere erhöhter Wasserbeständigkeit auf Basis der zuvor geschilderten Werkstoffe beziehungsweise Werkstoffgemische, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie durch formgebende Verarbeitung dieser Polymermischungen auf Basis thermoplastifizierter Stärke und der oxidativ reaktiven Alkydharze hergestellt und durch Zutritt von Sauerstoff, insbesondere von Luft, die Alkydharzkomponente in oxidativ abreagierter Form enthalten.

Die Erfindung betrifft schließlich das Verfahren zur Herstellung der oxydativ reaktiven thermoplastischen Stoffgemische und die Verwendung dieser Wertstoffmischungen zur Herstellung von Formteilen mit verbesserten Gebrauchseigenschaften, insbesondere mit erhöhter Beständigkeit gegen den Einfluß von Wasser und/oder Feuchte.

Einzelheiten zur erfindungsgemäßen Lehre

Der wesentliche Kern der erfindungsgemäßen Lehre liegt in der Auswahl der thermoplastisch verarbeitbaren synthetische Mischkomponenten auf Basis oxidativ reaktiver beziehungsweise vernetzbarer Alkydharze und deren Einmischung in das stärkebasierte Grundmaterial. Die Erfindung will dabei nicht nur den nach Wissen der Anmelderin bisher nicht beschriebenen Ansatz verwirklichen, durch Mitverwendung von oxidativ reaktiven Mischungsbestandteilen stärkebasierte Materialien als ausgebildete Formteile reaktiv zu verfestigen. Durch eine Mehrzahl im nachfolgenden geschilderter und bevorzugter Zusatzelemente sollen in unterschiedlichster Weise Verbesserungen auf dem hier betroffenen Sachgebiet möglich werden.

Wesentlich ist zunächst einmal die Definition der oxidativ reaktiven Alkydharze. Der Begriff der Alkydharze, insbesondere der thermoplastischen Alkydharze, erfaßt bekanntlich Polyester aus Polycarbonsäuren, Polyolen und monofunktionellen Alkoholen und/oder Carbonsäuren. Oxidativ reaktive Alkydharze sind grundsätzlich bekannte Produkte des Handels, insoweit kann auf das allgemeine Fachwissen verwiesen werden. Sie können beispielsweise als Grundstoffe für lufttrocknende beziehungsweise selbsttrocknende Lacke Verwendung finden. Bekannte Handelsprodukte sind dabei insbesondere auch in Form wäßriger Dispersionen ausgebildet, die die

selbsttrocknenden Alkydharze als feinpartikulär dispergiertes Harz in einer geschlossenen wäßrigen Flüssigphase enthalten. Luftreaktive wäßrige Alkydharzdispersionen dieser Art sind besonders geeignete Einsatzmaterialien für die Zwecke der Erfindung.

Die oxidative Reaktivität solcher Alkydharzderivate leitet sich in der Regel aus einem Gehalt an olefinisch ungesättigten Substituenten am Alkydharz-Polyestermolekül ab. In an sich bekannter Weise können solche olefinisch ungesättigten Reaktivelemente durch Einbau ungesättigter Alkohole und/oder durch Einbau ungesättigter Carbonsäuren in das Alkydharzmolekül eingetragen werden. Besonderes Interesse können hier — auch gerade im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Lehre — solche Vertreter der angesprochenen Alkydharztypen haben, die wenigstens weitgehend auf naturstoffbasierten Grundbestandteilen aufgebaut sind. So können zur Derivatisierung der Alkydharze Monocarbonsäuren und/oder monofunktionelle Alkohole natürlichen Ursprungs Verwendung finden. Beim Einsatz von Dicarbonsäuren und wenigstens 3-funktionellen Alkoholen in Kombination mit monofunktionellen Carbonsäuren und gegebenenfalls weiteren Diolen werden beispielsweise entsprechende Monocarbonsäure-derivatisierte Alkydharze zugänglich, die dadurch oxidativ reaktiv beziehungsweise oxidativ vernetzbar ausgestaltet werden können, daß die eingesetzten Monocarbonsäuren wenigstens anteilsweise einfach und/oder mehrfach olefinisch ungesättigt sind. In an sich bekannter Weise kann durch Umkehr der Funktionalitäten natürlich auch ein mit olefinisch ungesättigten Alkoholen modifiziertes oxidativ reaktives Alkydharz hergestellt werden.

Naturstoffbasierte Alkydharze der erfindungsgemäß besonders bevorzugten Art gehen dabei vom Glycerin als 3-funktionelle Polyolkomponente und Fettsäuren natürlichen Ursprungs als monofunktionelle Carbonsäurekomponente aus. Die monofunktionellen Reaktanten werden dabei im Mittel etwa in solchen Mengen eingesetzt, daß die gewünschte Abreaktion mit Dicarbonsäuren — beispielsweise Phthalsäure beziehungsweise Phthalsäureanhydrid — möglich wird. Wenigstens überwiegend naturstoffbasierte modifizierte Alkydharze dieser Art zeichnen sich dann beispielsweise dadurch aus, daß mehr als 50 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 60 und 70 Gew.-% des Alkydharzes aus diesen naturstoffbasierten Komponenten insbesondere Glycerin und monofunktionellen Fettsäuren gebildet wird, während zum Rest Dicarbonsäuren und gegebenenfalls zusätzliche Diolkomponenten im Polymermolekül vorliegen.

Für die Zwecke der Erfindung kann der Auswahl der monofunktionellen Alkydharzbestandteile und insbesondere der entsprechenden Fettsäuren besondere Bedeutung zukommen. Zunächst einmal ist durch die Mitverwendung von olefinisch einfach und/oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren die hinreichende Reaktivität des Alkydharzes bei Zutritt von Sauerstoff beziehungsweise Luft sicherzustellen. Die Lehre der Erfindung will in einer bevorzugten Ausführungsform aber gerade auch über diese monofunktionellen Carbonsäurereste die nachfolgende weiterführende Verbesserung zugänglich machen: Es ist bekannt, daß Stärke befähigt ist, geradkettige Kohlenwasserstoffreste einer höheren C-Zahl — beispielsweise die Kohlenwasserstoffreste geradkettiger Fettsäuren mit 12 bis 20 C-Atomen — in Form von Einschlußverbindungen aufzunehmen. Der geradkettige Kohlenwasserstoffrest wird dabei in den Innenraum des in helicaler Struktur vorliegenden Stärkemoleküls eingelagert. Es entstehen die sogenannten Käfigeinschlußverbindungen, auch "Clathrate" genannt. Zur einschlägigen Literatur sei verwiesen beispielsweise auf J. Szejtli et al. "Bestimmung der Dissoziationskonstanten für Amylose-Einschlußverbindungen", STARCH/Stärke 30 (1978), 85—91, T. Davies et al. "Inclusion Complexes of Free Fatty Acids with Amylose", STARCH/Stärke 32 (1980), 149—158 sowie E. Krüger et al. "Stärkeeinschlußverbindungen und ihre Bedeutung beim Maischen", Monatszeitschrift für Brauwissenschaft, Heft 12/1984, 505—511.

Die Lehre der Erfindung macht sich dieses Wissen in einer bevorzugten Ausführungsform wie folgt zunutze: Die oxidativ vernetzenden Alkydharze werden zusätzlich zu den olefinisch ungesättigten Substituenten mit geradkettigen gesättigten Kohlenwasserstoffresten hinreichender Länge, insbesondere mit entsprechenden geradkettigen Fettsäureresten mit beispielsweise 12 bis 20 C-Atomen modifiziert.

Diese geradkettigen gesättigten Substituenten am Alkydharzmolekül sind dann zur Einschlußverbindung mit der Helixformation der Stärke befähigt. Bei dem im nachfolgenden noch im einzelnen zu schildernden thermomechanischen Aufschlußverfahren der Stärke, das erfindungsgemäß in Gegenwart der substituierten Alkydharzkomponente(n) vorgenommen wird, werden Bedingungen geschaffen, die zu einer Interaktion zwischen der Stärkehelix und dem mit geradkettigen gesättigten Kohlenwasserstoffresten substituierten Alkydharz führen. Auf diese Weise wird ein zusätzlicher Verbund zwischen den beiden Polymertypen im Fertigprodukt geschaffen, der sich durch erhöhte Festigkeit im letztlich angestrebten Formkörper kennzeichnet.

Für den Einsatz im Rahmen der Erfindung eignen sich insbesondere solche oxidativ reaktiven Alkydharztypen der geschilderten Art, die einerseits olefinisch ungesättigte und bevorzugt hinreichend langkettige Substituenten, andererseits aber auch geradkettige hinreichend langkettige Kohlenwasserstoffreste als Substituenten enthalten. Geeignet sind dementsprechend insbesondere Alkydharze der beschriebenen Art, die mit Gemischen von olefinisch ungesättigten und gesättigten geradkettigen Monocarbonsäuren substituiert sind. Es hat sich dabei gezeigt, daß Mischungsverhältnisse von etwa 20 bis 60 Mol.-% und insbesondere etwa 30 bis 50 Mol.-% der ungesättigten Carbonsäurereste in Abmischung mit den geradkettigen Fettsäureresten besonders geeignet sind, wobei hier die Mol.-%-Angaben auf die Mischung von gesättigten und ungesättigten Substituenten — insbesondere also entsprechende Monocarbonsäurereste — bezogen sind.

Alkydharze der geschilderten Art können beispielsweise mittlere Molgewichte im Bereich von etwa 3000 bis 20 000 und vorzugsweise im Bereich von etwa 3000 bis 10 000 aufweisen.

Werden in der erfindungsgemäß bevorzugten Form die Alkydharze in Form ihrer wäßrigen Dispersionen eingesetzt so kann es wiederum in einer bevorzugten Ausführungsform wünschenswert sein, selbstemulgierende Alkydharztypen der geschilderten Art zu verwenden. In diesem Zusammenhang sind allerdings besonders solche Alkydharztypen geeignet, die frei von lösungsvermittelnden Salzgruppen sind und deren Emulgiervermögen insbesondere auf eingebaute freie Hydroxyl- und/oder Ethergruppierungen zurückzuführen ist. Die Erfindung

ist allerdings nicht auf solche selbstemulgierenden Alkydharztypen eingeschränkt.

Die hier dargestellten und im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre jetzt erstmalig zusammen mit Stärke eingesetzten oxidativ reaktiven beziehungsweise vernetzenden Alkydharze werden bevorzugt in der in der älteren Anmeldung P 40 38 732 geschilderten Art in die Stärke eingearbeitet und dabei in den thermomechanischen Stärkeaufschluß einbezogen. Zur Vervollständigung der Erfindungsbeschreibung sei kurz auf die entsprechenden Angaben der älteren Anmeldung eingegangen.

Das gewählte Stärkeeinsatzmaterial wird mit der wäßrigen Alkydharzdispersion innig vermischt. Soweit erforderlich werden zusätzliche Hilfsmittel insbesondere die niedermolekularen Plastifizierungsmittel und/oder weiteres Wasser zugegeben, woraufhin diese Mehrstoffmischung bei erhöhten Temperaturen und Drucken unter gleichzeitiger intensiver Vermischung und/oder Verknüpfung dem Stärkeaufschluß unter Bildung der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke unterworfen wird. Die wäßrige Phase der eingemischten Alkydharzdispersion wird in dieser Form als erfindungswesentlicher Reaktant beim Stärkeaufschluß wirksam.

Der Anteil des oxidativ reaktiven Alkydharzes im Feststoffgemisch — bezogen auf das von Wasser und/oder niedermolekularen Plastifizierungsmitteln freie Feststoffgemisch von Stärke und Alkydharz — kann vergleichsweise sehr gering sein und trotzdem sich schon substantiell im Sinne einer Produktoptimierung im Fertigprodukt auswirken. So sind schon 0,5 bis 1 Gew.-% Alkydharz und insbesondere wenigstens etwa 1 bis 2 Gew.-% Alkydharz im Feststoffgemisch Stärke/Alkydharz wirksame Mischungskomponenten im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre. Die Alkydharzmenge kann allerdings auch höher gewählt werden und kann beispielsweise bis zu etwa 50 Gew.-% der Feststoffphase ausmachen, hier und im nachfolgenden Gew.-% wieder bezogen auf das von Wasser und niedermolekularen Plastifizierungsmitteln freie Feststoffgemisch. Besonders geeignete Bereiche für die Menge des Alkydharzzusatzes liegen bis etwa 30 Gew.-% und vorzugsweise bis etwa 10 bis 15 Gew.-%.

In an sich bekannter Weise enthalten die Feststoffgemische für die thermomechanische Bearbeitung Wasser und/oder niedermolekulare Plastifizierungsmittel in Mengen von wenigstens etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von wenigstens etwa 15 Gew.-% und insbesondere in Mengen im Bereich von etwa 25 bis 55 Gew.-%. Dabei können die Mischungsverhältnisse der Komponenten innerhalb der nachfolgenden Bereichszahlen liegen, die als Richtwerte jeweils die Gew.-%-Anteile bezogen auf das zur Thermoplastifizierung insgesamt eingesetzte Stoffgemisch beschreiben:

Stärke	20 bis 50 Gew.-%;
Alkydharz	1 bis 35 Gew.-%;
Wasser	5 bis 30 Gew.-%;
niedermolekulares Plastifizierungsmittel, insbesondere Glycerin	10 bis 50 Gew.-%.

Als niedermolekulare Plastifizierungsmittel können alle im Stand der Technik hierzu beschriebenen Komponenten eingesetzt werden, besonders geeignete Verbindungen sind niedere polyfunktionelle Alkohole und/oder deren Ether, wobei das bereits erwähnte Glycerin ein besonders geeigneter Vertreter ist. Häufig wird Glycerin in Mengen von etwa 15 bis 35 Gew.-% — bezogen auf Gesamtgemisch — zur Anwendung kommen.

Die im Verfahren einzusetzende Stärke kann beliebigen Ursprungs sein. Stärkelieferanten wie Kartoffeln, Mais, Reis, die üblichen Getreidesorten und dergleichen sind hier in erster Linie zu nennen. Die Stärke wird im allgemeinen in Pulverform eingesetzt. Sie kann gewünschtenfalls Vorbehandlungen unterworfen werden, wie einer Partialtrocknung, einer Säurewäsche und/oder weiteren Vorbehandlungen zur insbesondere physikalischen Modifizierung der Stärke. Der Wassergehalt des insbesondere natürlichen Stärkeeinsatzmaterials kann dabei in einem weiten Bereich schwanken und beispielsweise etwa 5 bis 40 Gew.-% — bezogen auf Stärkeeinsatzmaterial — ausmachen. Üblicherweise wird der Wassergehalt des Stärkeeinsatzmaterials wenigstens etwa 10 Gew.-% betragen und liegt häufig im Bereich von etwa 10 bis 25 Gew.-% — bezogen wieder auf Stärkeeinsatzmaterial.

Das Misch- und Stärkeaufschlußverfahren wird in Vorrichtungen derart durchgeführt, wie sie für den thermoplastischen Aufschluß von Stärke mit Wasser und/oder niederen organischen Hilfskomponenten der geschilderten Art an sich bekannt sind. Der Misch- und Stärkeaufschluß wird dementsprechend in geschlossenen Knetern oder vorzugsweise in Extrudern durchgeführt. Dabei werden die Verweilzeit und die Verarbeitungsbedingungen derart aufeinander abgestimmt, daß sowohl der thermomechanische Stärkeaufschluß wie eine möglichst homogene Vermischung der plastifizierten Alkydharzmischkomponenten sichergestellt sind.

Die einzelnen Mischungskomponenten können der jeweils eingesetzten Arbeitsvorrichtung, beispielsweise also dem Extruder, im Einzugsbereich getrennt und vorzugsweise kontinuierlich in der jeweils benötigten Menge zugeführt werden. Bei dem Transport des Mehrkomponentengemisches im Extruder findet in den vorderen Abteilungen insbesondere der angestrebte Homogenisierungs- und Vermischungsvorgang statt. Es schließt sich eine Verarbeitungstrecke an, die unter Produkttemperaturen und Drucken gehalten wird, die zu dem angestrebten thermomechanischen Stärkeaufschluß führen. Wenigstens hier liegen die Produkttemperaturen oberhalb 100°C und vorzugsweise bei oder oberhalb 120°C, wobei Arbeitsbedingungen im Bereich bis etwa 170°C wenigstens in den Endphasen des Misch- und Stärkeaufschlußverfahrens bevorzugt sein können. Der sich einstellende Arbeitsdruck entspricht üblicherweise dem Eigendruck des wasserhaltigen Stoffgemisches bei der vorgegebenen Arbeitstemperatur. Die Verweilzeiten des Mehrstoffgemisches unter den Arbeitsbedingungen betragen im allgemeinen nicht mehr als höchstens etwa 30 Minuten, vorzugsweise höchstens etwa 20 Minuten. Es kann zweckmäßig sein, mit Verweilzeiten des Mehrstoffgemisches wenigstens im Bereich der Temperatur- und Druckbedingungen zum Stärkeaufschluß von etwa 0,5 bis 10 Minuten, vorzugsweise im Bereich von etwa 2

bis 5 Minuten, zu arbeiten.

Der homogenisierte Polymerblend kann als Extrudat gewonnen werden. Hier ist jetzt aber die oxidative Reaktionsbereitschaft des Stoffgemisches zu beachten. Die Untersuchungen der Anmelderin haben gezeigt, daß problemlos unter normalen Arbeitsbedingungen, d. h. insbesondere unter Zutritt von Luft ein frisch hergestelltes Extrudat formgebend weiterverarbeitet werden kann, wenn dieser Verarbeitungsschritt zügig der Polymerblendherstellung angeschlossen wird. Genauso ist es aber auch möglich, das reaktive Extrudat für einen praktisch unbegrenzten Zeitraum zwischenzulagern. Hierzu ist es dann allerdings notwendig, den Zutritt von Luft-sauerstoff zu dem primär anfallenden Werkstoff — d. h. zu dem in aller Regel in Granulatform umgewandelten Extrudat — auszuschließen. Dementsprechend sieht die Erfindung hier die Aufnahme und Lagerung der Reaktivmassen in Inertgasatmosphäre vor. Als Inertgase kommen insbesondere Stickstoff und Kohlendioxid in Betracht. Es kann wünschenswert sein, auch schon den Einzugsbereich der Mischextruder entsprechend mit Inertgas vor Zutritt von Luft und Sauerstoff zu schützen.

Gewünschtenfalls kann dem Polymerblend vor seiner formgebenden Verarbeitung wenigstens ein Anteil des zum Misch- und Aufschlußvorgang zugesetzten Wassers entzogen werden. Möglich ist das bereits durch Abdampfen eines entsprechenden Wasseranteils im Rahmen des Misch- und Aufschlußverfahrens nach der hinreichenden Verwirklichung der angestrebten Umsetzungen.

Kern der erfindungsgemäßen Lehre bilden die geschilderten Stoffgemische aus der thermomechanisch aufgeschlossenen Stärke einerseits und den oxidativ reaktiven Alkydharzen andererseits. In einer Ausführungsform sieht die Erfindung darüberhinaus vor, weitere thermoplastische Polymerverbindungen im Sinne der Lehre der genannten älteren Patentanmeldungen der Anmelderin mit zu verwenden. Dem Gedanken der wenigstens weitaus überwiegend naturstoffbasierten Stoffgemische wird dann am besten entsprochen, wenn als Zusatzpolymere entsprechende naturstoffbasierte Mischungskomponenten eingearbeitet werden, wie sie beispielsweise in der älteren Anmeldung P 41 21 111 beschrieben sind. Werden solche Drittkomponenten im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre mitverwendet, dann kann es zweckmäßig sein, ihre Menge auf höchstens etwa 50 Gew.-% und vorzugsweise auf Mengen von höchstens etwa 30 Gew.-% — Gew.-% bezogen auf reines Feststoffgemisch — einzuschränken.

Beispiele

Zu den im Rahmen der nachfolgenden Beispiele eingesetzten Vorrichtungen und Rohstoffe gelten die nachfolgenden allgemeinen Angaben:

a) Vorrichtungen

Die Herstellung von TPS (Thermoplastische Stärke)-Blends erfordert die folgenden Verfahrensschritte:

- Fördern der als Flüssigkeit, Dispersion, Granulat oder Pulver vorliegenden Komponenten in einen Extruder;
- Verdichten der Extrusionsmasse zu einem kompakten Feststoff;
- Aufschmelzen der Extrusionsmasse;
- Homogenisierung der Schmelze;
- Pumpen der Schmelze durch ein Extrusionswerkzeug (Düse).

Prinzipiell geeignet sind hierfür Schneckenextruder in unterschiedlichsten Ausführungen wie zum Beispiel Einschneckenextruder oder gleich- beziehungsweise gegenläufige Doppelschneckenextruder. Aufgrund literaturbekannter Vorteile (s.a. Handbuch der Kunststoffextrusionstechnik, Band 1, Hanser-Verlag, 1989) wie

- Selbstreinigung der Schnecken
- enges Verweilzeitspektrum
- gleichmäßige Produktbeanspruchung

wurde für die nachfolgend beschriebenen Beispiele ein gleichlaufender Doppelschneckenextruder mit folgenden Kenndaten verwendet

- Typ Continua C37, Hersteller Werner & Pfleiderer
- Antriebsleistung 7,6 Kw
- Länge der Schnecken 960 mm
- L/D-Verhältnis 24.

Durch ein Baukastensystem von Schnecken und Gehäusen wurden entsprechend der Aufgabenstellung Förder-, Plastifizier-, Homogenisier-, Druck- und Entgasungszonen realisiert. Zusätzlich wurde das Schneckengehäuse in zwei gleich lange und unabhängig voneinander regelbare Heizzonen unterteilt. Die Zufuhr der in flüssiger und fester Form vorliegenden Komponenten erfolgte jeweils mit gravimetrisch gesteuerten Dosiereinheiten (Fa. Schenck). Im allgemeinen wurden folgende Extrusionsparameter eingestellt:

- Temperatur 100—150° C
- Schneckendrehzahl 100 Upm
- Gesamt-Durchsatz 6—18 kg/h

b) Rohstoffe

Für die Herstellung von TPS-Blends auf der Basis Stärke/Alkydharzpolyester wurden folgende Rohstoffe verwendet:

- Kartoffelstärke (z. B. Südstärke GmbH oder Emsland-Stärke) mit einem Wassergehalt von 17–20% oder Weizenstärke mit einem Wassergehalt von 10–15%. 5
- Lufttrocknende Alkydharzpolyester in Form wäßriger Dispersionen, Handelsprodukte der Fa. Jäger mit den Produktbez. "JÄGALYD" WE 57, WE 102, WE 156.
- Als Weichmacher wurden Polyole mit einem Siedepunkt 150°C, wie z. B. Propylenglykol oder vorzugsweise Glycerin verwendet. 10

c) Beispiele zur Herstellung von TPS-Blends auf der Basis Stärke/Alkydharzpolyester (Handelsprodukt JÄGALYD WE 57)

Aus den folgenden Beispielen geht die Zusammensetzung der TPS-Blends und die daraus resultierenden Produkteigenschaften hervor. Je nach apparativer Ausstattung können die Komponenten einzeln dosiert und wie in den Beispielen in Form rezepturabhängiger Abmischungen (jeweils für die flüssige und feste Komponente) eingesetzt werden. Die nachfolgend angegebenen Zusammensetzungen stellen die Eingangszusammensetzung in Massen-% dar. Die Produkte werden bei der Extrusion auf einen Wassergehalt < 10 Gew.-% entgast. 15 20

Beispiel 1

Bei einer Schneckendrehzahl von 100 Upm und einer Temperatur von 120°C (Gehäusetemperatur) wird Stärke mit 4,51 kg/h sowie eine Abmischung aus Wasser, Glycerin und Alkydharzdispersion (WE 57) im Verhältnis 1,5 : 6 : 2,5 mit 1,49 kg/h in den Extruder dosiert. Das Extrudat hat die Zusammensetzung: 25

Stärke	Alkydharz	Glycerin	Wasser	
60,1	4,1	14,9	20,9 (ohne Entgasung)	30
69,8	4,7	17,3	8,2 (mit Entgasung)	

Beispiel 2

Bei ansonsten gleichbleibenden Extrusionsparametern wird Stärke mit 4,30 kg/h sowie eine Abmischung aus Wasser, Glycerin und Alkydharzdispersion (WE 57) im Verhältnis 1 : 5,3 : 3,8 mit 1,70 kg/h zudosiert. Die resultierenden Blends haben die Zusammensetzung: 35 40

Stärke	Alkydharz	Glycerin	Wasser	
57,3	6,9	14,9	20,9 (ohne Entgasung)	45
65,9	8,0	17,1	9,0 (mit Entgasung)	

Beispiel 3

Unter den genannten Bedingungen (s. Beispiel 1) wird Stärke mit 4,08 kg/h sowie eine Abmischung aus Wasser, Glycerin und Alkydharzdispersion (WE 57) im Verhältnis 0,5 : 4,7 : 4,8 mit 1,92 kg/h zudosiert. Die resultierenden Extrudate haben die Zusammensetzung: 50 55

Stärke	Alkydharz	Glycerin	Wasser	
54,4	10,0	15,0	20,6 (ohne Entgasung)	60
62,3	11,5	17,2	9,0 (mit Entgasung)	

Das Produkt wurde unmittelbar nach der Herstellung in Granulatform unter Stickstoff aufbewahrt. Nach 14 Tagen Lagerung unter Stickstoff war das Produkt unter den o.g. Herstellbedingungen erneut thermoplastisch extrudierbar, d. h. eine Vernetzung war nicht eingetreten. 65

d) Materialeigenschaften

TPS-Blends gemäß der Beispiele 1 bis 3 wurden 14 Tage unter Luft gelagert und wiesen dann folgende Materialeigenschaften auf:

Beispiel Reißfestigkeit N/mm²

1	6,5
2	6,8
3	6,0

Diese Extrudate sind nicht mehr replastifizierbar und wiesen gegenüber Wasser eine große Beständigkeit auf (nur Quellung, kein Zerfall).

Patentansprüche

1. Thermoplastisch verformbare Werkstoffe auf Basis einer bei erhöhten Drucken und Temperaturen und unter Zusatz von Wasser und/oder niedermolekularen Plastifizierungsmitteln thermomechanisch aufgeschlossenen Stärke, die eingemischte thermoplastische synthetische Polymerverbindungen in wenigstens weitgehend homogener Abmischung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sie als synthetische thermoplastische Polymerverbindungen oxidativ vernetzende Alkydharze enthalten.

2. Werkstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die oxidativ vernetzenden Alkydharze luft-trocknend sind.

3. Werkstoffe nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die oxidativ vernetzenden Alkydharze wenigstens anteilsweise, bevorzugt überwiegend aus Grundstoffen auf Basis nachwachsender Rohstoffe aufgebaut sind.

4. Werkstoffe nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich ihr Gehalt an oxidativ vernetzenden Alkydharzen aus entsprechenden Polymerdispersionen ableitet, die die Alkydharze als disperse Polymerphase in einer wäßrigen Flüssigphase enthalten und zusammen mit dieser wäßrigen Phase in die Stärke eingearbeitet worden sind.

5. Werkstoffe nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß oxidativ vernetzende Alkydharze vorliegen, die an einem Polyestergrundmolekül Reste ungesättigter Monocarbonsäuren, bevorzugt langkettiger Monocarbonsäuren mit wenigstens 12 C-Atomen, zum Beispiel 12 bis 20 C-Atomen, enthalten.

6. Werkstoffe nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyestergrundmoleküle des Alkydharzes mit Gemischen von gesättigten und olefinisch ungesättigten Monocarbonsäuren, insbesondere entsprechenden geradkettigen und dabei bevorzugt langkettigen Monocarbonsäuren substituiert sind, die bevorzugt auch im Falle der gesättigten Monocarbonsäuren wenigstens 12 C-Atome, zum Beispiel 12 bis 20 C-Atome, im Molekül enthalten.

7. Werkstoffe nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß im Gemisch der gesättigten und ungesättigten Monocarbonsäuren beziehungsweise Monocarbonsäurereste etwa 20 bis 60 Mol.-%, vorzugsweise etwa 30 bis 50 Mol.-%, der ungesättigten Monocarbonsäurereste vorliegen — Mol.-% hier bezogen auf die Summe der gesättigten und ungesättigten Monocarbonsäurereste.

8. Werkstoffe nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß selbstemulgierende oxidativ vernetzende Alkydharze in das Polymergemisch eingearbeitet sind.

9. Werkstoffe nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie die oxidativ vernetzenden Alkydharze in Mengen unterhalb etwa 40 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von etwa 1 bis 35 Gew.-% und zweckmäßigerweise im Bereich von etwa 1 bis 15 Gew.-%, enthalten — Gew.-% bezogen auf das von Wasser und niedermolekularen Plastifizierungsmitteln freie Feststoffgemisch.

10. Werkstoffe nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie Wasser und/oder niedermolekulare Plastifizierungsmittel in Mengen von wenigstens etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise von wenigstens etwa 15 Gew.-% und insbesondere in Mengen von etwa 20 bis 40 Gew.-% — bezogen auf Gesamtgemisch — enthalten.

11. Werkstoffe nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie als niedermolekulare Plastifizierungsmittel niedere polyfunktionelle Alkohole, insbesondere Glycerin, und/oder deren Ether enthalten, deren Mengenanteil bevorzugt im Bereich von etwa 10 bis 50 Gew.-%, zweckmäßigerweise im Bereich von etwa 15 bis 35 Gew.-% — bezogen jeweils auf Gesamtgemisch — liegen kann.

12. Formteile mit erhöhter Festigkeit und insbesondere erhöhter Wasserbeständigkeit auf Basis einer bei erhöhten Drucken und Temperaturen und unter Zusatz von Wasser und/oder niedermolekularen Plastifizierungsmitteln thermomechanisch aufgeschlossenen Stärke, die eingemischte synthetische Polymerverbindungen in wenigstens weitgehend homogener Abmischung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch formgebende Verarbeitung von Werkstoffen nach Ansprüchen 1 bis 11 hergestellt und durch Zutritt von Sauerstoff, insbesondere Luft, die Alkydharze in oxidativ abreagierter Form enthalten.

13. Verfahren zur Herstellung der polymermodifizierten Werkstoffe beziehungsweise daraus gewonnenen Formteilen nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man native Stärke mit den wäßrigen

Dispersionen der oxidativ vernetzenden Alkydharze und gewünschtenfalls den weiteren niedermolekularen Plastifizierungsmitteln und/oder Wasser vermischt, die Mehrstoffmischung bei erhöhten Temperaturen und Drucken unter gleichzeitiger intensiver Vermischung und/oder Verknetung dem Stärkeaufschluß unter Bildung der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke unterwirft und gewünschtenfalls das homogenisierte Polymergemisch unmittelbar anschließend formgebend verarbeitet oder das Polymergemisch unter Ausschluß von Luftzutritt einlagert.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man den Mischvorgang und den Stärkeaufschluß, vorzugsweise unter Ausschluß von Luft- beziehungsweise Sauerstoffzutritt, in geschlossenen Knetern oder vorzugsweise Extrudern durchführt und dabei die Verweilzeit und die Verarbeitungsbedingungen derart aufeinander abstimmt, daß sowohl der thermomechanische Stärkeaufschluß wie eine homogene Einmischung der Alkydharze sichergestellt sind.

15. Verfahren nach Ansprüchen 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Produkttemperaturen oberhalb 100°C und vorzugsweise oberhalb 120°C, insbesondere im Bereich von etwa 140 bis 170°C, wenigstens in den Endphasen des Misch- und Stärkeaufschlußverfahrens arbeitet.

16. Verfahren nach Ansprüchen 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Verweilzeiten des Mehrstoffgemisches unter Arbeitsbedingungen im Bereich bis etwa 30 Minuten, vorzugsweise im Bereich von etwa 0,5 bis 10 Minuten und dabei insbesondere im kontinuierlichen Verfahren und unter dem sich bei der Verfahrenstemperatur im System einstellenden Eigendruck arbeitet.

17. Verfahren nach Ansprüchen 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß Mischung und Aufschluß der Polymerkomponenten in beheizten Extrudern durchgeführt wird, denen die Stärke — vorzugsweise als Stärkepulver — und die wäßrigen Alkydharzdispersionen, sowie die gegebenenfalls mitverwendeten weiteren niedermolekularen Plastifizierungsmittel im Einzugsteil zweckmäßigerweise getrennt voneinander zugeführt werden, während die homogenisierte und aufgeschlossene Polymermischung — gewünschtenfalls nach einer partiellen Abtreibung von Überschußwasser — als Extrudat gewonnen und bevorzugt unter Inertgas aufgefangen und gelagert wird.

18. Verwendung der polymermodifizierten Werkstoffe nach Ansprüchen 1 bis 11, als thermoplastisches Material zur Herstellung von durch Luftzutritt zu verfestigenden Formkörpern, zum Beispiel Verpackungsmaterialien.

- Leerseite -